

改性类石墨相氮化碳复合催化剂 可见光催化还原水中 Cr^{6+} 的研究

李金英^{1,2} 孙海峰^{1,3} 赵 旭^{1,4} 杨春维^{1,3*}

(1.吉林师范大学吉林省高校环境材料与污染控制重点实验室,四平 136000;
2.吉林师范大学环境科学与工程学院,四平 136000;3.吉林师范大学物理学院,四平 136000;
4.中科院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

摘 要 Cr^{6+} 是高毒性重金属污染物,一般采用还原而降低毒性的方法对其进行处置。光催化还原技术以其经济实用性、简单易操作等优点,成为处理 Cr^{6+} 具有应用前景的方法之一。将类石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)纳米片(g-NCN)进行茚四羧酸二酐亚胺(PTCDA)修饰,成功制备具有可见光响应的 PI-g-NCN 光催化剂。PI-g-NCN 在波长大于 420nm 可见光条件下可高效光催化还原 Cr^{6+} ,在 5% PI-g-NCN 催化剂投加量 1g/L、甲醇体积比浓度为 3% 的反应条件下,100mg/L Cr^{6+} 60min 内还原率达 100%,反应过程遵循准一级动力学规律。PI-g-NCN 光催化剂具有较好的稳定性,循环反应 4 次,其 Cr^{6+} 还原率仍可达 99.34%。

关键词 光催化,石墨相氮化碳,茚四羧酸二酐, Cr^{6+}

Research on modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalytic reduction of Cr^{6+} under visible light irradiation

Li Jinying^{1,2} Sun Haifeng^{1,3} Zhao Xu^{1,4} Yang Chunwei^{1,3}

(1.Key Laboratory of Environmental Materials and Pollution Control,Jilin Normal University,
Siping 136000;2.School of Physics,Jilin Normal University,Siping 136000;
3.College of Environmental Science and Engineering,Jilin Normal University,Siping 136000;
4.Research Center of Eco-environmental Science,Chinese Academy of Science,Beijing 100085)

Abstract Cr^{6+} is a high toxicity heavy metal pollutant in the wastewater which is usually reducing toxicity firstly by reduction process. Photocatalytic technology is one of the most promising methods for the treatment of Cr^{6+} pollution due to its advantages of economy, simplicity and easy operation. Graphite-like carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) ultra-thin nanosheets (g-NCN) was modified by perylene tetracarboxylic acid dianhydride (PTCDA). Then, the novel photocatalyst (PI-g-NCN) with visible light response was successfully obtained. It was also studied that the reduction of Cr^{6+} by PI-g-NCN under visible light with wavelength greater than 420nm. The results showed that 5% PI-g-NCN could efficiently photocatalytically reduce Cr^{6+} . Under the conditions of 1g/L catalyst and 3% methanol concentration, the reduction rate of 100mg/L Cr^{6+} could reach 100% within 60min. The reaction process followed the pseudo-first order kinetic model. The PI-g-NCN photocatalyst had good stability, and the Cr^{6+} reduction rate can still reach 99.34% after 4 cycle reactions.

Key words photocatalysis, graphite phase carbon nitride $\text{g-C}_3\text{N}_4$, perylene tetracarboxylic dianhydride, Cr^{6+}

污水中 Cr^{6+} 具有高毒性^[1],生物处理技术难以对其有效处置^[2],一般采用吸附^[3]、化学还原^[4]和电化学膜分离^[5]等技术对其进行预处理。但这些技术能耗、物耗较高并不理想,因此亟需开发新技术方

案,实现含 Cr^{6+} 废水的经济且有效处置。近年来,光催化还原技术在污水处理中的应用引起了人们的重视^[6-7]。其中石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)由于对可见光有响应、不含金属和无毒无害等显著特征,得到了

基金项目:国家自然科学基金(51708250);吉林省科技厅项目(20180623042TC)

作者简介:李金英(1978-),女,理学博士,讲师,主要研究方向为理论物理、绿色材料与应用。

联系人:杨春维。

研究者的关注^[8-9]。而茚四羧酸二酐(PTCDA)具有良好的稳定性和较宽的可见光吸收,成为共掺杂研究的方向之一^[10]。本研究采用 PTCDA 修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片($g\text{-NCN}$),制备具有可见光催还还原效果的新型光催化剂 PI- $g\text{-NCN}$,利用其进行 Cr^{6+} 模拟污水的处理,取得了较为理想的效果,为含 Cr^{6+} 废水的有效处置提出了新的技术方案和研究思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,5-二苯基碳酰二肼、丙酮、硫酸、甲醇、茚四羧酸二酐、三聚氰胺、盐酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为超纯水($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

场发射扫描电子显微镜(SEM, SU-8020 型)、透射电子显微镜(TEM, H7500 型),日本日立公司;X 射线衍射光谱仪(XRD, Xpert Pro MPD 型),荷兰帕纳科公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, Quanterra SXM 型),日本真空技术株式会社;紫外-可见分光光度计(DHS 型),荷兰爱万提斯公司;氙灯光源(PLS-SXE300 型),北京泊菲莱科技有限公司。

1.2 催化剂的制备方法

将一定量三聚氰胺置于坩埚中,在马弗炉 520°C 煅烧 4h,得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在乙醇水溶液($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=1:2$)中超声 10h 后离心分离,在干燥箱中 50°C 干燥 12h,研磨后即得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片($g\text{-NCN}$);将不同质量比的 PTCDA 和 $g\text{-NCN}$ 及咪唑充分混合,在氮气保护条件下, 140°C 煅烧 5h,加入无水乙醇搅拌 24h,然后依次用稀盐酸(10%,质量比)、甲醇、去离子水清洗至中性,真空干燥 12h 后得到 PTCDA 修饰 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片光催化剂 PI- $g\text{-NCN}$ 。其中 PTCDA 含量为 5%,所得产物记作 5% PI- $g\text{-NCN}$ 。

1.3 测试与表征

催化剂 PI- $g\text{-NCN}$ 采用 SEM 和 TEM 表征形貌;元素及晶体组成采用 XRD 进行表征;采用 XPS 表征元素及成键特性;采用紫外-可见漫反射吸收光谱表征其可见光吸收能力,

实验方法如下:首先在烧杯中加入一定浓度(以 Cr 计)的 Cr^{6+} 溶液,然后加入设定体积比浓度的甲醇作为空穴淬灭剂,用于屏蔽空穴对的氧化作用,突出光电子的还原效果,然后调节所需 pH,再加入 1g/L 不同 PTCDA 质量比的光催化剂 PI- $g\text{-NCN}$,开启光源反应同时计时。反应 60min,每隔 10min

取样,采用二苯碳酰二肼显色法检测样品中的 Cr^{6+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 PI- $g\text{-NCN}$ 的表征分析

通过 SEM 分析了 5% PI- $g\text{-NCN}$ 、 $g\text{-NCN}$ 和 PTCDA 的形貌结构,结果见图 1。由图可见, $g\text{-NCN}$ 为不规则的层状结构,具有疏松多孔的结构特征,可以增加光生空穴和电子的活性位点。PTCDA 为棒状结构,用 PTCDA 进行表面修饰后, $g\text{-NCN}$ 的形貌特征保持不变,证明 PTCDA 的少量修饰并未改变 $g\text{-NCN}$ 的原有形貌。通过 TEM 分析了 5% PI- $g\text{-NCN}$ 、 $g\text{-NCN}$ 和 PTCDA 的形貌结构,结果见图 2。TEM 结果同样表明,PTCDA 修饰 $g\text{-NCN}$ 的形貌特征并没有发生明显变化。进一步对三者进行 XRD 分析,结果见图 3。由图可见,5% PI- $g\text{-NCN}$ 的 XRD 谱图仅显示了 $g\text{-NCN}$ 的两个特征峰,未观

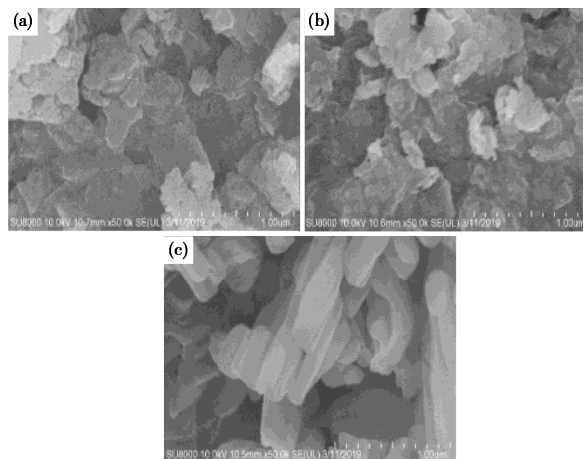


图 1 5% PI- $g\text{-NCN}$ (a)、 $g\text{-NCN}$ (b)和 PTCDA(c)的 SEM 图($\times 50000$)

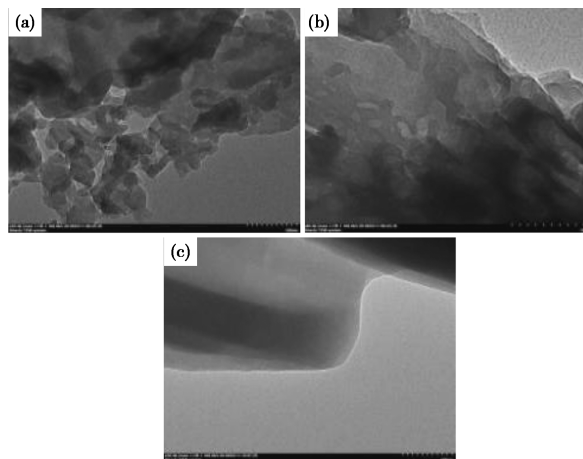


图 2 5% PI- $g\text{-NCN}$ (a)、 $g\text{-NCN}$ (b)和 PTCDA(c)的 TEM 图($\times 50000$)

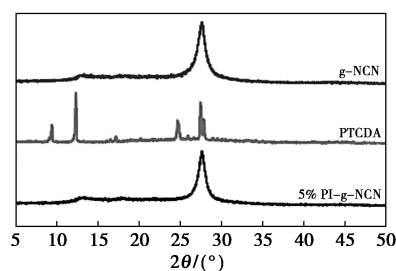


图3 g-NCN、PTCDA 和 5% PI-g-NCN 的 XRD 谱图

观察到 PTCDA 的特征峰。这种现象可能是由于 g-NCN 边缘分布的氨基 ($-\text{NH}_2$) 密度较低, 少量的 PTCDA 分子稀疏地分布在 g-NCN 表面。

本实验还采用 XPS 技术分析了 g-NCN、PTCDA 和 5% PI-g-NCN 的组成和化学状态, 结果见图 4。由图可见, PI-g-NCN 的测量范围内检测到 C、N 和 O 这 3 种元素。元素高分辨图显示, C 1s 在

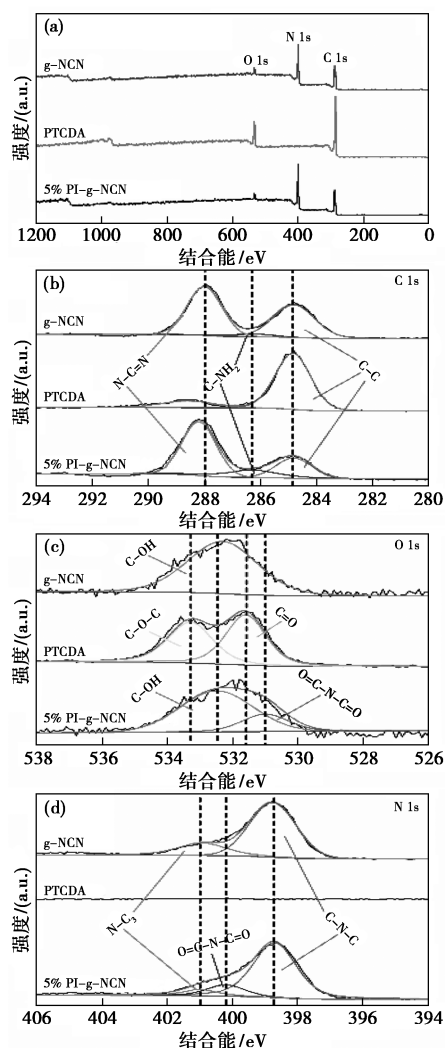


图4 g-NCN、PTCDA 和 5% PI-g-NCN 的 XPS 谱图

[(a)全光谱图; (b)C 1s 高分辨图; (c)O 1s 高分辨图;

(d)N 1s 高分辨图]

286.3eV 和 284.8eV 处的峰分别对应于 sp^2 C— NH_2 和 C—C 键。在 532.6eV 下呈现 O 1s 峰, 该峰可被归因于表面吸附的 H_2O 分子或羟基。PI-g-NCN 在 531.0eV 处也有吸收峰, 可归因于 C—O 或羰基, 表明 PI-g-NCN 中形成了酰亚胺基。PTCDA 未观察到明显的 N 1s 峰。在 398.7eV 和 401.0eV 下, 将 g-NCN 的 N 1s 分为两个峰。398.7eV 峰值归因于三嗪环中的 sp^2 杂化 N 原子, 而 401.0eV 峰值归因于 Melem 单元的桥接 N 原子。PI-g-NCN 的 N 1s 光谱中还出现了 400.2eV 附加峰, 可能为酰亚胺 N 原子所致。上述结果表明, PTCDA 与氨基之间的反应是成功的, 并且 PTCDA 附着在 g-NCN 表面。

图 5 为 g-NCN、PTCDA 和 5% PI-g-NCN 的紫外-可见漫反射吸收光谱图。由图可见, g-NCN 对可见光的吸收在 450nm 处, PTCDA 在可见光区域比 g-NCN 有更强的吸收, 将 PI-g-NCN 与 g-NCN 的吸收光谱进行比较可以清晰地发现, PTCDA 的引入明显地扩展了 g-NCN 的可见光吸收区域。

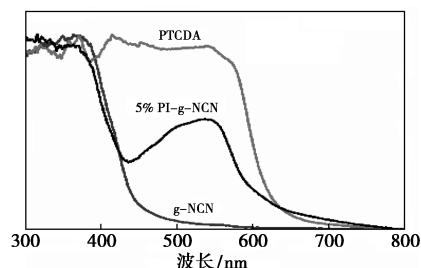


图5 g-NCN、PTCDA 和 5% PI-g-NCN 的紫外-可见漫反射吸收光谱图

2.2 各因素对光催化剂 PI-g-NCN 还原 Cr^{6+} 的影响

首先考察了不同 PTCDA 质量比催化剂在可见光和无光照时的催化表现, 其反应初始条件为: $\text{pH}=7.0$, 空穴对淬灭剂投加浓度为 2% (体积比), Cr^{6+} 初始浓度为 100mg/L, 使用质量比为 1%、3%、5%、7% 和 10% 的 PTCDA 修饰的 g-NCN 进行光催化还原 Cr^{6+} 效果实验比较, 结果见图 6。由图可见, 在可见光照射下, 质量分数为 1%、3%、5%、7% 和 10% 的 PI-g-NCN 光催化还原 Cr^{6+} , 反应 60min 的还原率分别为 94.84%、93.12%、96.44%、92.34% 和 91.23%, 而单纯 PTCDA 和 g-NCN 的还原率仅为 27.33% 和 52.12%, 单独可见光照射的还原效率为 0%。在无光照条件下 PI-g-NCN 对 Cr^{6+} 吸附作用较弱。不同 PTCDA 掺杂质量比对 Cr^{6+} 的还原效果不同, 其中 5% PI-g-NCN 还原率

最高,因此后续实验取 5% PI-g-NCN 进行光催化还原的研究。

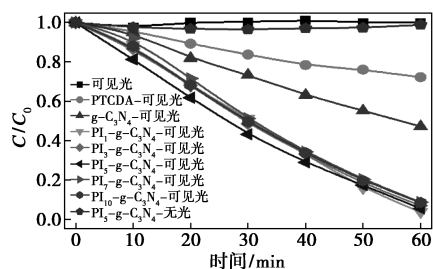


图 6 在可见光和无光照时,PTCDA 质量比对比催化剂催化还原水中 Cr^{6+} 的影响

其后,考察了反应初始 pH 对光催化还原效果的影响。其反应初始条件为:空穴对淬灭剂投加浓度为 2% (体积比), Cr^{6+} 初始浓度为 100mg/L, 分别调节 pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0, 采用 5% PI-g-NCN 进行还原效果实验, 结果见图 7。由图可见, 当初始 pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 时, 反应 60min 后, Cr^{6+} 还原率分别为 90.54%、91.72%、87.82%、85.10% 和 84.89%。其一级反应动力学常数也逐渐下降, 从 pH 为 3.0 时的 0.038min^{-1} , 逐渐至 pH 为 11.0 时的 0.029min^{-1} 。可见酸性条件下, Cr^{6+} 还原率更好。这可能是因为 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 在中性和弱酸性时会以氢氧化物的形式沉淀并覆盖在催化剂表面, 减少催化剂的活性位点。所以, 后续实验将 pH 初始值设定为 3.0。

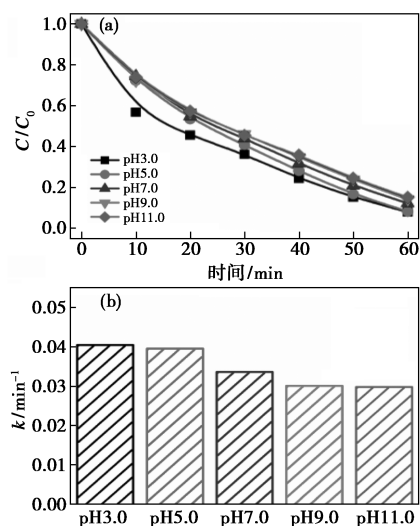


图 7 初始 pH 对 Cr^{6+} 还原效果的影响

[(a)不同初始 pH 条件下 Cr^{6+} 还原效果;(b)不同初始 pH 条件下 Cr^{6+} 还原一级动力学常数变化情况]

最后还考察了 Cr^{6+} 初始浓度对光催化还原效果的影响, 结果见图 8。由图可见, 当 Cr^{6+} 初始浓度分别为 20mg/L、40mg/L、60mg/L、80mg/L、

100mg/L 和 120mg/L 时, 还原率分别为 100%、100%、100%、98.30%、94.55% 和 74.57%。可见, 随着 Cr^{6+} 初始浓度由 20mg/L 提高至 100mg/L, 光催化还原率均可达到 94% 以上, 而当 Cr^{6+} 初始浓度达到 120mg/L 时, 其还原率迅速下降, 一级反应动力学常数也相应的从 20.149min^{-1} 下降为 0.023min^{-1} 。本研究后续实验均选取 Cr^{6+} 初始浓度为 100mg/L 进行实验探究。

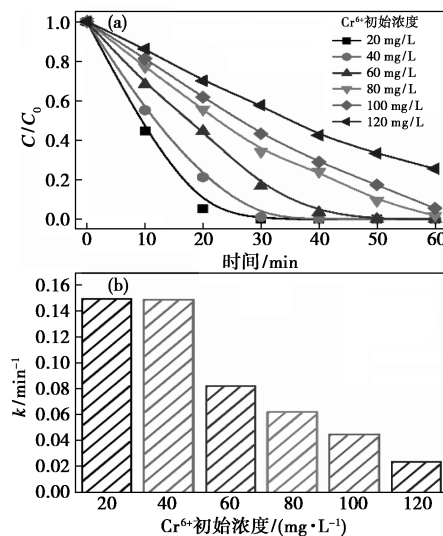


图 8 Cr^{6+} 初始浓度对 Cr^{6+} 还原效果的影响

[(a)不同初始 Cr^{6+} 浓度条件下 Cr^{6+} 还原效果;(b)不同 Cr^{6+} 初始浓度条件下 Cr^{6+} 还原一级动力学常数变化情况]

空穴对淬灭剂甲醇作为屏蔽空穴对氧化效果的重要手段, 对 Cr^{6+} 的还原具有较大的影响, 结果见图 9。由图可见, 当甲醇体积比为 0、0.5%、1%、

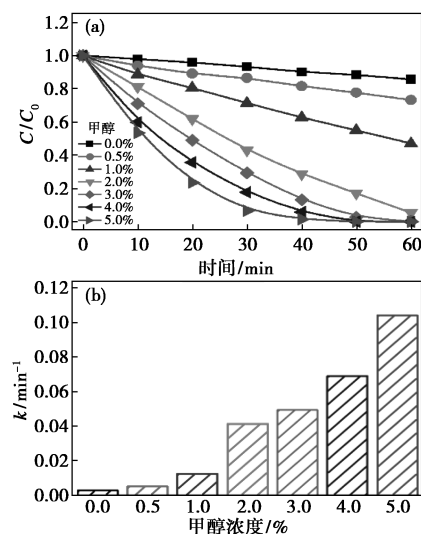


图 9 空穴对淬灭剂甲醇浓度对 Cr^{6+} 还原效果的影响

[(a)不同甲醇初始浓度条件下 Cr^{6+} 的还原效果;(b)不同甲醇初始浓度条件下 Cr^{6+} 的还原一级动力学常数变化情况]

2%、3%、4%和5%时, Cr^{6+} 还原率分别为 26.68%、52.81%、92.52%、99.67%、100%、100%和 100%, 其一级反应动力学常数分别为 0.003min^{-1} 、 0.005min^{-1} 、 0.012min^{-1} 、 0.04min^{-1} 、 0.089min^{-1} 、 0.069min^{-1} 和 0.105min^{-1} 。可见甲醇能够有效地淬灭光生空穴对, 进而提高光生电子的还原率。而甲醇加入过多, 也会提高废水的化学需氧量(COD)值, 因此选择 2.0% 甲醇作为空穴对淬灭剂较为合适。

为探究光催化剂对 Cr^{6+} 还原能力的稳定性, 采用上述最佳反应条件, 对光催化剂进行了 4 次循环实验, 结果见图 10。由图可见, 4 次循环实验的 Cr^{6+} 的还原率分别为 97.78%、98.81%、99.65%和 99.34%, 催化剂的光催化还原活性没有发生明显变化, 因此催化剂对 Cr^{6+} 的还原性具有良好的稳定性。

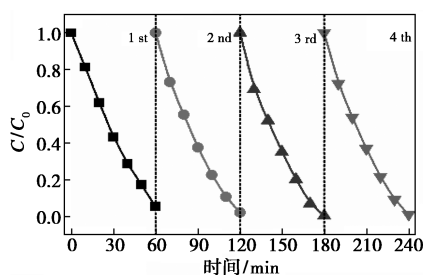


图 10 光催化剂的 4 次循环实验变化趋势图

3 结论

(1) 成功制备出 PTCDA 修饰 g-NCN 的复合光催化剂 PI-g-NCN, 其形貌呈现纳米片结构, 该催化剂相较于 g-NCN 有更宽的光吸收范围, 具有可见光激发效果。

(2) 采用 PI-g-NCN 光催化还原 Cr^{6+} 模拟废水, 在 pH 为 3.0, 1g/L 的 5% PI-g-NCN 催化剂投加量, 2.0% 甲醇作为空穴对淬灭剂的条件, 可见光反应 60min, 100mg/L 的 Cr^{6+} 还原率可达 99.67%。酸性条件、高空穴对淬灭剂浓度和较低的反应 Cr^{6+} 初始浓度对 Cr^{6+} 还原率有一定的促进作用。其反应遵循准一级动力学规律, 最佳条件下反

应动力学常数为 0.04min^{-1} 。

(3) PI-g-NCN 具有较好的稳定性, 循环反应 4 次, Cr^{6+} 还原率仍可高达 99.34%。

参考文献

- [1] Chen Q Y, Murphy A, Sun H, et al. Molecular and epigenetic mechanisms of $\text{Cr}(\text{VI})$ -induced carcinogenesis[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2019, 377: 114636.
- [2] Sfaksi Z, Azzouz N, Abdelwahab A. Removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ from water by cork waste[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7(1): 37-42.
- [3] Ahsan M A, Katla S K, Islam M T, et al. Noveron, adsorptive removal of methylene blue, tetracycline and $\text{Cr}(\text{VI})$ from water using sulfonated tea waste[J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, 11: 23-40.
- [4] 宋珍霞, 殷齐贺, 穆晓斐, 彭润土负载纳米零价铁去除废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的动力学特性研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(5): 199-203.
- [5] 陈海琴, 梁波, 王雪野, 等. 电还原耦合膜分离技术净化含铬废水研究[J]. 上海第二工业大学学报, 2018, 35(1): 23-28.
- [6] Ye Jiaer, Liu Junhong, Huang Zhujian, et al. Effect of reduced graphene oxide doping on photocatalytic reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ and photocatalytic oxidation of tetracycline by ZnAlTi layered double oxides under visible light[J]. Chemosphere, 2019, 227: 505-513.
- [7] 张旗, 郎集会, 同永胜. 氢气、氨气共同热处理的 TiO_2 纳米棒价带边的演化[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2017, 38(4): 25-35.
- [8] Wu Xinhe, Wang Xuefei, Wang Fazhou, et al. Soluble $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets: facile synthesis and application in photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 247: 70-77.
- [9] Jin Zhengyuan, Chen Jiaqi, Huang Shaolong, et al. A facile approach to fabricating carbonaceous material/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with superior photocatalytic activity[J]. Catalysis Today, 2018, 315: 149-154.
- [10] Wang Yicong, Zhou Jun, Hao Xuqiang, et al. Fabricating direct Z-scheme PTCDA/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst based on interfacial strong interaction for efficient photooxidation of benzylamine[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 861-870.

收稿日期: 2019-07-26